

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-223673

ST.10/C ]:

[JP2002-223673]

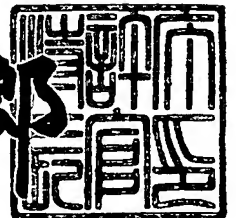
出 願 人  
Applicant(s):

信越石英株式会社

2003年 2月 7日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3004889

【書類名】 特許願

【整理番号】 76335-P

【提出日】 平成14年 7月31日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C03C 3/06  
H01S 3/17

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地  
信越石英株式会社 石英技術研究所内

【氏名】 藤ノ木 朗

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地  
信越石英株式会社 石英技術研究所内

【氏名】 西村 裕幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市萱島南町 1 8 番 8 号

【氏名】 吉田 國雄

【特許出願人】

【識別番号】 000190138

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 2 番 2 号

【氏名又は名称】 信越石英株式会社

【代表者】 松▲崎▼ 浩

【代理人】

【識別番号】 100080230

【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋 3 丁目 7 番 8 号  
若井ビル 3 0 2 号 石原国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 石原 詔二

【電話番号】 03-5951-0791

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006921

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703914

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 YAGレーザー高調波用合成石英ガラス光学材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 YAGレーザーの第3以上の高調波に用いられる合成石英ガラス光学材料であって、OH基濃度が1ppm以上300ppm以下、含有される水素分子濃度が $2 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $2 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲にあり、波長245nmにおける紫外線の透過率が99.9%以上であって、かつ仮想温度が880℃以上990℃以下であることを特徴とするYAGレーザー高調波用合成石英ガラス光学材料。

【請求項2】 前記合成石英ガラス光学材料に含有される塩素濃度が20ppm以下であることを特徴とする請求項1記載のYAGレーザー高調波用合成石英ガラス光学材料。

【請求項3】 前記YAGレーザーの高調波が第3～第5高調波であることを特徴とする請求項1又は2記載のYAGレーザー高調波用合成石英ガラス光学材料。

【請求項4】 パルス幅3n秒以上、5n秒以下のYAGレーザーの第3高調波を単パルスで照射した際の損傷閾値が $17 \text{ J/cm}^2$ 以上であり、パルス幅3n秒以上、5n秒以下のYAGレーザーの第4高調波を単パルスで照射した際の損傷閾値が $7 \text{ J/cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のYAGレーザー高調波用合成石英ガラス光学材料。

【請求項5】 パルス幅3n秒以上、5n秒以下のYAGレーザーの第3高調波を12000パルス連続で照射した際の損傷閾値が $11 \text{ J/cm}^2$ 以上であり、パルス幅3n秒以上、5n秒以下のYAGレーザーの第4高調波を12000パルス連続で照射した際の損傷閾値が $2.5 \text{ J/cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のYAGレーザー高調波用合成石英ガラス光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はレーザー加工機に使用されるプリズム、レンズ等を構成する光学部材に使用される合成石英ガラス光学材料であって、YAGレーザーの第3高調波以上の高調波に好適に使用される合成石英ガラス材料に関する。

【0002】

【関連技術】

高出力のレーザー光を用いて金属、セラミクスやガラスの切断、穴あけを行うレーザー加工には、従来主として炭酸ガスレーザーが用いられてきたが、加工の微細化に伴い、より波長の短いレーザー光が用いられ始めている。また、波長の長いレーザー光を使用した場合、加工部分の熱による変質が問題となる事があって、近年は紫外線レーザーも使用される事が多くなってきている。さらに紫外線レーザーを使用することにより従来は加工できなかったプラスチックの加工が可能となった。

【0003】

紫外線レーザー加工機用の光源としてはYAG高調波以外にXeCl（波長308nm）、KrF（波長248nm）等のエキシマレーザーがある。これらのエキシマレーザーは非常に高出力な光を発振する事が可能で、また波長も短いために熱によるダメージが少なく加工が出来るといった利点がある一方で、装置が高価である事、塩素やフッ素という腐食性ガスを用いるガスレーザーであるため、安全性の確保や配管等の設備が煩わしい等の事情から、主として大規模な製造ラインに組み込まれた大型の設備として使用されることが多い。YAG高調波レーザーは固体レーザーであるために、エキシマレーザーに比較すると装置が簡単であり、ガス配管等も不要なためより簡便な装置として普及が進んできている。また、前述のエキシマレーザーに比べてYAG高調波レーザーは光コストが低いことも特徴の一つで、波長変換素子が改良されてきた事もあって、今後の発展が期待されている。

【0004】

YAGレーザーは発振の基本波長が1064nmであるが、第2高調波（532nm）、第3高調波（355nm）、第4高調波（266nm）等が波長変換され加工用に利用されている。現在は第2、第3高調波が主流であるが、加工効

率、加工変質の少なさを考慮して紫外線化が進み第4高調波も実用化されつつあり、将来的には第5高調波へと使用波長の短波長化が進んでいくと考えられる。

## 【0005】

またYAGレーザーの高調波の特徴としてパルス幅を非常に短くすることが出来る。現在では、パルス幅として、 $n$ 秒( $10^{-9}$ 秒)～ $p$ 秒( $10^{-12}$ 秒)台の光が使用されているが、 $f$ 秒( $10^{-15}$ 秒)という短いパルス幅の光も使用されていくと考えられる。このように短いパルス幅の光を用いることにより熱の影響を排除することができるので短波長化と併せて短パルス化も重要な動向である。

## 【0006】

このようなYAGレーザーを使用した加工機の光の取りまわし、ビーム整形に用いられる光学部材には基本波に対しては通常の光学ガラスで十分であるが、第2高調波以降の高次の高調波に関しては合成石英ガラスが主に損傷に対する耐久性と透過率の観点から利用されている。これらの合成石英ガラスとしては、より波長の短いKrFエキシマレーザーに用いられる素材がそのまま使用可能であると考えられて来たが、よく調べてみるとYAG第3高調波レーザー以降の高調波レーザー用の光学系に関しては、これらの合成石英ガラスをそのまま流用したのでは不都合が生じる事が判って来た。

## 【0007】

KrFエキシマレーザーに用いられる合成石英ガラスをそのままYAG第3高調波レーザー以降の高調波レーザー用の光学系に用いた場合、使用していた石英ガラスに蛍光の発生や透過率変化等のダメージが生じる前に突然クラック等の損傷が入るという問題が生じる。このような光学部材に突然生じるクラックはレンズ等の光学部材に修復不可能なダメージを与える他、強烈な散乱光を発生するために装置全体にダメージを与えたり、散乱光が目に入ると角膜に損傷を生じる等危険性が大きい。

## 【0008】

一般的に石英ガラスが強烈なエネルギーを持つ紫外線に曝される事によって生じるダメージ(光学的損傷)は、 $E'$  センター(イープライムセンター)と呼ばれる欠陥である。 $E'$  センターは石英ガラスの骨格である $\text{Si-O-Si}$ 結合が強

烈な紫外線により破壊され、S i 軌道上に不対電子が1つ残った構造を取るので、通常S i · (ドット) 等と表記される。ここで・ドットとは不対電子を表わす。このE' センターは215nmに大きな光学吸収を持つため、エキシマレーザー等の照射により損傷を生じた石英ガラスには215nmにピークを有する吸収帯が観察される。しかるに、YAGの第3あるいは第4高調波によりクラックを生じた合成石英ガラスの紫外透過率特性を測定してみても、E' センターに起因する波長215nmの吸収体は認められない事が判った。このような事例を見ても、YAGの高調波によって石英ガラスにクラックが生じる機構は、エキシマレーザーによって石英ガラスが光学的損傷を生じる機構と異なるものである事が判った。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、YAG高調波に好適に用いられる合成石英ガラス光学材料を開発するために鋭意検討を重ねた結果、合成石英ガラスに含有されるOH基濃度、水素分子濃度、仮想温度に関して最適範囲を見出し、更に、YAG高調波を単パルスで照射した際の損傷閾値と連続照射した際の損傷閾値によって、YAGの第3以上の高次高調波に安心して使用できる合成石英ガラス材料を得ることができるという知見を得、本発明を完成させた。

【0010】

本発明は、レーザー加工機に使用されるプリズム、レンズ等を構成する光学部材に使用される合成石英ガラス光学材料において、YAGレーザーの第3高調波以上の高調波に好適に使用される合成石英ガラス材料を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明のYAGレーザー高調波用合成石英ガラス光学材料は、YAGレーザーの第3以上の高調波に用いられる合成石英ガラス光学材料であって、OH基濃度が1ppm以上300ppm以下、含有される水素分子濃度が $2 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $2 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲にあり

、波長 2 4 5 n m における紫外線の透過率が 9 9 . 9 % 以上であって、かつ仮想温度が 8 8 0 ° C 以上 9 9 0 ° C 以下であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 2 】

上記合成石英ガラス光学材料に含有される塩素濃度は特に限定されないが、2 0 p p m 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

上記合成石英ガラス光学材料は、Y A G レーザーの高調波が第 3 ～第 5 高調波に好適に用いられる。

## 【 0 0 1 4 】

上記合成石英ガラス光学材料において、パルス幅 3 n 秒 ( $10^{-9}$  秒) 以上、5 n 秒以下の Y A G レーザーの第 3 高調波を単パルスで照射した際の損傷閾値が  $17 \text{ J} / \text{cm}^2$  以上であり、パルス幅 3 n 秒以上、5 n 秒以下の Y A G レーザーの第 4 高調波を単パルスで照射した際の損傷閾値が  $7 \text{ J} / \text{cm}^2$  以上であるのが好適である。

## 【 0 0 1 5 】

上記合成石英ガラス光学材料において、パルス幅 3 n 秒以上、5 n 秒以下の Y A G レーザーの第 3 高調波を 1 2 0 0 0 パルス連続で照射した際の損傷閾値が  $11 \text{ J} / \text{cm}^2$  以上であり、パルス幅 3 n 秒以上、5 n 秒以下の Y A G レーザーの第 4 高調波を 1 2 0 0 0 パルス連続で照射した際の損傷閾値が  $2.5 \text{ J} / \text{cm}^2$  以上であるのが好適である。

## 【 0 0 1 6 】

上記合成石英ガラス光学材料は、エネルギー密度が  $11 \text{ J} / \text{cm}^2$  以下である、パルス幅 3 p 秒 ( $10^{-12}$  秒) 以上 5 n 秒以下の Y A G レーザーの第 3 高調波に発振周波数 1 0 H z 以上 2 0 K H z 以下で好適に使用できる。

## 【 0 0 1 7 】

上記合成石英ガラス光学材料は、エネルギー密度が  $2.5 \text{ J} / \text{cm}^2$  以下である、パルス幅 3 p 秒以上 5 n 秒以下の Y A G レーザーの第 4 高調波に発振周波数 1 0 H z 以上 2 0 K H z 以下で好適に使用可能である。

## 【 0 0 1 8 】



## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明するが、これらの実施の形態は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

## 【0019】

本発明のYAGレーザー高調波用合成石英ガラス光学材料においては、OH基濃度としては1ppm以上300ppm以下の範囲で使用する必要がある。OH基濃度とレーザーによる損傷閾値の関係はOH基濃度が低いほど損傷閾値が上昇する。但し、OH基濃度が低すぎて、例えば1ppm未満になると酸素欠損型の欠陥が生じやすくなり、逆に好ましくない。酸素欠損欠陥の量は245nmの紫外線透過率で表わされるので、この値が99.9%以上であれば充分である。しかしながら、酸素欠損の生成のしやすさを考慮するとOH基濃度は1ppm以上、好ましくは5ppm以上が望ましい。一方、OH基濃度が300ppmを超える場合、損傷閾値が相対的に高くなりすぎるため、OH基濃度の上限値としては、300ppm以下が好ましく、更に好ましくは50ppm以下である。

## 【0020】

本発明においては、水素分子濃度としては、 $2 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $2 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲を用いることができ、 $4 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $8 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲が好ましい。水素分子濃度は損傷閾値に関して $2 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上含有される必要がある。しかし、その効果は $1 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上では飽和しているように見える。高濃度で入れると、高濃度の水素を含有させるためには100気圧以上の高圧水素処理が必要で安全性の問題が生じる事や、高圧の雰囲気下で石英ガラスを処理する事によって石英ガラスが高い複屈折を示す事（例えば複屈折が5nm/cmを超えてしまう）等の工業上の不利益が生じる。

## 【0021】

仮想温度に関しては、880℃以上990℃以下に設定する。仮想温度880℃未満に設定するにはかなりゆっくりとした徐冷（例えば0.5℃/時間）が必要で、このために炉からの汚染により透過率の低下が生じる等問題が生じてしま

う。

【0022】

【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、この実施例は例示的に示されるもので、限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【0023】

(実施例1～3)

高純度四塩化珪素を酸水素火炎中に導入し、火炎加水分解して得られる微細なシリカ粉を回転する基体上に堆積させて多孔質石英ガラス体（スート体）を得た。このスート体をHe雰囲気にて1150℃で20時間加熱し、シリカ微粒子の焼結を促進し、密度を均一に高めた後、真空炉にて0.01hPa（ヘクトパスカル）以下の圧力下、1500℃×10時間加熱して透明ガラス化して、直径70mm、長さ300mmの透明石英ガラスインゴット約2.5kgを作成した。

【0024】

得られた合成石英ガラスインゴットを、下記帯域溶融法にて一方向に均質化を行った。即ち、インゴットの両端に合成石英の足場管を溶接後、旋盤で把持し、酸水素バーナーでインゴットの一部を加熱、溶融帯域を形成後、旋盤の両チャックの回転に差動を与えて溶融帯域内を攪拌しつつ、バーナーを移動させインゴット全体を均質化した。均質化を終えたインゴットを旋盤の両チャック間を詰めて樽型に成型した後、足場管から切り離し、内径170mm、高さ100mmのグラファイト型内に設置して、型ごと窒素雰囲気炉にて1800℃に加熱して直径170mm、厚さ40mmの石英ガラス成型体を得た。

【0025】

汚染部分を取り除く目的で、得られた石英ガラス成型体のグラファイトと接触した外周部分を5mmずつ研削して、外径160mm、厚さ30mmに加工した後、成型体を大気炉にて1150℃で20時間保持後、1時間当たり2℃の割合で600℃まで徐冷し、その後炉の電源を切って室温まで冷却した（成型体①）。

【0026】

得られた合成石英ガラス成型体の純度を I C P マススペクトル装置にて純度分析を行ったところ、N a、L i、K のアルカリ金属元素濃度の総計が 1 0 p p b、M g 及び C a のアルカリ土類金属元素濃度の総計が 5 p p b 以下、その他 F e、C u、N i、T i、C r の金属元素濃度の総計が 5 p p b 以下であった。

## 【 0 0 2 7 】

この石英ガラス成型体から、直径 6 0 m m、厚さ 3 0 m m の石英ガラス円盤を 4 個切り出し、そのうち 3 個を 2 0 気圧（実施例 1）、4 0 気圧（実施例 2）、6 0 気圧（実施例 3）の高圧水素雰囲気炉に入れ、4 0 0 °C で 3 週間加熱して水素をドーピングした。

## 【 0 0 2 8 】

## （比較例 1）

また、前記した成型体①から切り出した 4 個目の石英ガラス円盤を、水素圧力を 2 気圧とした以外は実施例 1 と同様の処理を行って、水素をドーピングした。

## 【 0 0 2 9 】

## （実施例 4）

高純度四塩化珪素を酸水素火炎中に導入し、火炎加水分解して得られる微細なシリカ粉を回転する基体上に堆積させて多孔質石英ガラス体（スート体）を得た。このスート体を H e 雰囲気にて、1 5 0 0 °C × 1 0 時間加熱して透明ガラス化して、直径 7 0 m m、長さ 3 0 0 m m の透明石英ガラスインゴット約 2. 5 k g を作成した。得られた合成石英ガラスインゴットを実施例 1 ～ 3 と同様の帯域溶融法にて 1 方向に均質化を行った後、内径 1 7 0 m m、高さ 1 0 0 m m のグラファイト型内に設置して、型ごと窒素雰囲気炉にて 1 8 0 0 °C に加熱して直径 1 7 0 m m、厚さ 4 0 m m の石英ガラス成型体を得た。

## 【 0 0 3 0 】

汚染部分を取り除く目的で、得られた石英ガラス成型体のグラファイトと接触した外周部分を 5 m m ずつ研削して、外径 1 6 0 m m、厚さ 3 0 m m に加工した後、成型体を大気炉にて 1 1 5 0 °C で 2 0 時間保持後、1 時間当たり 2 °C の割合で 6 0 0 °C まで徐冷し、その後炉の電源を切って室温まで冷却した（成型体②）。この石英ガラス成型体から、直径 6 0 m m、厚さ 3 0 m m の石英ガラス円盤を

3 個切り出し、内 1 個を 4 0 気圧の高圧水素雰囲気炉に入れ、4 0 0℃で 3 週間加熱して水素をドーピングした。

## 【 0 0 3 1 】

## (比較例 2)

また、前記した成型体②から切り出した別の石英ガラス円盤を大気雰囲気にて 1 1 5 0℃にて 2 0 時間保持後、1 時間当たり 2 0℃の割合で 6 0 0℃まで徐冷し、その後炉の電源を切って室温まで冷却した。この石英ガラス円盤を 4 0 気圧の高圧水素雰囲気炉に入れ、4 0 0℃で 3 週間加熱して水素をドーピングした。

## 【 0 0 3 2 】

## (比較例 3)

高純度四塩化珪素を酸水素火炎中に導入し、火炎加水分解して得られる微細なシリカ粉を回転する基体上に堆積させて多孔質石英ガラス体（スート体）を得た。このスート体を塩素 1 0 体積%、He 9 0 体積%の混合ガス雰囲気にて、8 0 0℃で 2 0 時間加熱し脱水処理を行った後、He 雰囲気にて 1 5 0 0℃×1 0 時間加熱して透明ガラス化して、直径 7 0 mm、長さ 3 0 0 mmの透明石英ガラスインゴット約 2. 5 k g を作成した。得られた合成石英ガラスインゴットを実施例 1 ～ 3 と同様の帯域熔融法にて 1 方向に均質化を行った後、内径 1 7 0 mm、高さ 1 0 0 mmのグラファイト型内に設置して、型ごと窒素雰囲気炉にて 1 8 0 0℃に加熱して直径 1 7 0 mm、厚さ 4 0 mmの石英ガラス成型体を得た。

## 【 0 0 3 3 】

汚染防止の目的で、得られた石英ガラス成型体のグラファイトと接触した外周部分を 5 mm ずつ研削して、外径 1 6 0 mm、厚さ 3 0 mmに加工した後、成型体を大気炉にて 1 1 5 0℃で 2 0 時間保持後、1 時間当たり 2℃の割合で 6 0 0℃まで徐冷し、その後炉の電源を切って室温まで冷却した（成型体③）。この石英ガラス成型体から、直径 6 0 mm、厚さ 3 0 mmの石英ガラス円盤を切り出し、4 0 気圧の高圧水素雰囲気炉に入れ、4 0 0℃で 3 週間加熱して水素をドーピングした。

## 【 0 0 3 4 】

## (比較例 4)

高純度四塩化珪素を酸水素火炎中に導入し、火炎加水分解して得られたシリカ微粒子を回転する基体上に堆積しながら熔融して直径70mm、長さ300mmの透明石英ガラスインゴット約2.5kgを作成した。得られた合成石英ガラスインゴットを実施例1～3と同様の帯域熔融法にて1方向に均質化を行った後、内径170mm、高さ100mmのグラファイト型内に設置して、型ごと窒素雰囲気炉にて1800℃に加熱して直径170mm、厚さ40mmの石英ガラス成型体を得た。

## 【0035】

汚染防止の目的で得られた石英ガラス成型体のグラファイトと接触した外周部分を5mmづつ研削して、外径160mm、厚さ30mmに加工した後、成型体を大気炉にて1150℃で20時間保持後、1時間当たり2℃の割合で600℃まで徐冷し、その後炉の電源を切って室温まで冷却した（成型体④）。この石英ガラス成型体から、直径60mm、厚さ30mmの石英ガラス円盤を切り出し、40気圧の高圧水素雰囲気炉に入れ、400℃で3週間加熱して水素をドーピングした。

## 【0036】

このようにして得られた合成石英ガラス体のOH基濃度、水素分子濃度、塩素濃度、仮想温度、245nmの紫外線の透過率を表1に示す。尚、OH基濃度は赤外分光光度法、水素分子濃度はレーザーラマン分光光度法、塩素濃度は蛍光X線分析法、仮想温度はレーザーラマン分光光度法、紫外線透過率は紫外分光光度法によって測定を行った。

## 【0037】

【表 1】

	OH 基濃度	水素分子濃度	塩素濃度	仮想温度	245nm 透過率
実施例 1	30ppm	$4 \times 10^{18}$ mole/cm <sup>3</sup>	8ppm	940℃	99.9%
実施例 2	30ppm	$8 \times 10^{18}$ mole/cm <sup>3</sup>	8ppm	940℃	99.9%
実施例 3	30ppm	$1.2 \times 10^{19}$ mole/cm <sup>3</sup>	8ppm	940℃	99.9%
実施例 4	200ppm	$8 \times 10^{18}$ mole/cm <sup>3</sup>	5ppm	930℃	99.9%
比較例 1	30ppm	$4 \times 10^{17}$ mole/cm <sup>3</sup>	8ppm	940℃	99.9%
比較例 2	200ppm	$8 \times 10^{18}$ mole/cm <sup>3</sup>	5ppm	1010℃	99.9%
比較例 3	0ppm	$8 \times 10^{18}$ mole/cm <sup>3</sup>	200ppm	950℃	98.2%
比較例 4	600ppm	$1 \times 10^{19}$ mole/cm <sup>3</sup>	80ppm	910℃	99.9%

【 0 0 3 8 】

(レーザー損傷試験)

上記作成した試料に対して Y A G レーザーの高調波の照射試験を行った。Y A G レーザー損傷試験装置の概略説明図を図 2 に示す。図 2 に示すように、Y A G レーザー高調波による石英ガラスの損傷試験は、Y A G レーザー 1 0 から照射される基本波を 2 つの波長変換素子 1 2、1 4 を用いて、第 3 又は第 4 高調波に変換させたレーザー光を、 $F = 300$  の比較的短焦点のレンズ 1 6 で石英ガラスサンプル 1 8 内に焦点を結ぶように集光しつつ照射して、これによる石英ガラスの損傷（クラックの発生）を、照射に伴う光音響の変化により検出する。レーザー光を比較的短焦点で照射する理由は、長焦点、あるいはアフォーカル系で照射を行った場合、石英ガラス内部で熱レンズ効果によって自己収束が生じるため、エネルギー密度の算出が困難になるためで、短焦点レンズにすることにより、自己収束を回避し、より正確に照射エネルギー密度の測定が可能となる。石英ガラスの透過率変化は光音響測定により行う。これは、石英ガラスサンプルをレーザー光が透過する際にサンプルに吸収される光エネルギーの一部が音響エネルギーに変換されるが、この音響エネルギーを A E センサー (acoustic emission sensor) 2 0 で感知して電気エネルギーに変換し、増幅器 2 2 で増幅した電圧信号をオシロスコープ 2 4 で電圧波形として観察する。石英ガラスサンプルに損傷が生じた場合、それまでとは異なる非常に大きな音響エネルギーの発生があるので、高感度で損傷の発生を知る事が出来る。石英ガラスに生じたクラックは照射後、顕

微鏡でも観察することが出来る。

【 0 0 3 9 】

1) 第 3 高調波の単パルス照射による損傷閾値

各試料に Y A G の第 3 高調波を単パルスで照射し、石英ガラスに微細なクラックが入るエネルギー密度を測定した。結果を表 2 及び図 1 に示す。表中損傷閾値とは照射によって石英ガラスにクラックが入ったパルス当たりエネルギー密度を指し、単位は  $J / c m^2$  である。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

試料	損傷閾値
実施例 1	17.7
実施例 2	21.9
実施例 3	18.9
実施例 4	17.8
比較例 1	15.5
比較例 2	16.9
比較例 3	14.0
比較例 4	16.6

【 0 0 4 1 】

表 2 に示した如く、実施例 1 ～ 4 は、第 3 高調波の単パルス照射による損傷閾値が  $17.7 J / c m^2$  以上であり良好な結果を示したのに対し、比較例 1 ～ 4 では、損傷閾値が  $16.9 J / c m^2$  以下であった。図 1 は実施例 2、4 及び比較例 4 における O H 基濃度と損傷閾値の関係をその一次回帰直線と共に示すグラフである。図 1 に示されるように、比較例 4 (O H 基濃度 600 p p m) では、実施例 2 (O H 基濃度 30 p p m) 及び実施例 4 (O H 基濃度 200 p p m) に対して損傷閾値が相対的に高くなりすぎている。

【 0 0 4 2 】

2) 第 4 高調波の単パルス照射による損傷閾値

各試料に Y A G の第 4 高調波を単パルスで照射し、石英ガラスに微細なクラックが入るエネルギー密度を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 4 3 】

【表 3】

試料	損傷閾値
実施例 1	8.1
実施例 2	8.8
実施例 3	8.6
実施例 4	7.7
比較例 1	5.8
比較例 2	6.9
比較例 3	5.1
比較例 4	6.8

【 0 0 4 4 】

表 3 に示した如く、実施例 1 ～ 4 では、第 4 高調波の単パルス照射による損傷閾値が  $7.7 \text{ J/cm}^2$  以上であり良好な結果を示したのに対し、比較例 1 ～ 4 では、損傷閾値が  $6.9 \text{ J/cm}^2$  以下であった。

【 0 0 4 5 】

### 3) 第 3 高調波の連続照射による損傷閾値

各試料に Y A G の第 3 高調波を周波数  $10 \text{ Hz}$  で  $12000$  パルス照射し、石英ガラスに微細なクラックが入るエネルギー密度を測定した。結果を表 4 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 4】

試料	損傷閾値
実施例 1	12.2
実施例 2	13.0
実施例 3	12.7
実施例 4	11.9
比較例 1	8.7
比較例 2	10.1
比較例 3	8.2
比較例 4	10.8



【 0 0 4 7 】

表 4 に示した如く、実施例 1 ～ 4 では、第 3 高調波の連続照射による損傷閾値が  $11.9 \text{ J} / \text{cm}^2$  以上であり良好な結果を示したのに対し、比較例 1 ～ 4 では、損傷閾値が  $10.8 \text{ J} / \text{cm}^2$  以下であった。

【 0 0 4 8 】

#### 4) 第 4 高調波の連続照射による損傷閾値

各試料に Y A G の第 4 高調波を周波数  $10 \text{ Hz}$  で  $12000$  パルス照射し、石英ガラスに微細なクラックが入るエネルギー密度を測定した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 4 9 】

【表 5】

試料	損傷閾値
実施例 1	2.9
実施例 2	3.7
実施例 3	3.2
実施例 4	3.0
比較例 1	1.6
比較例 2	1.6
比較例 3	1.5
比較例 4	2.1

【 0 0 5 0 】

表 5 に示した如く、実施例 1 ～ 4 では、第 4 高調波の連続照射による損傷閾値が  $2.9 \text{ J} / \text{cm}^2$  以上であり良好な結果を示したのに対し、比較例 1 ～ 4 では、損傷閾値が  $2.1 \text{ J} / \text{cm}^2$  以下であった。

【 0 0 5 1 】

#### 5) 第 3 高調波による長時間照射試験

実施例 1 の試料と比較例 1 の試料をエネルギー密度  $14 \text{ J} / \text{cm}^2$  で、パルス幅  $4.5 \text{ ns}$  の Y A G レーザーの第 3 高調波を発振周波数  $1 \text{ KHz}$  で  $10,000,000$  パルスの連続照射を行った。その結果実施例 1 の試料は全く変化が認められなかったが、比較例 1 の試料には照射開始後  $10,000$  パルス程度でク

ラックが認められ、それ以上の照射を行うことが出来なかった。

【0052】

#### 6) 第4高調波による長時間照射試験

実施例1の試料と比較例1の試料をエネルギー密度  $2 \text{ J} / \text{cm}^2$  で、パルス幅 4 n 秒の YAG レーザーの第4高調波を発振周波数 500 Hz で 10,000,000 パルスの連続照射を行った。その結果実施例1の試料は全く変化が認められなかったが、比較例1の試料には照射開始後 8,000 パルス程度でクラックが認められ、それ以上の照射を行うことが出来なかった。

【0053】

#### 【発明の効果】

以上述べたごとく、本発明によれば、レーザー加工機に使用されるプリズム、レンズ等を構成する光学部材に使用される合成石英ガラス光学材料において、YAG レーザーの第3高調波以上の高調波に好適に使用される合成石英ガラス材料を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例2、実施例4及び比較例4のOH基濃度に対するYAG第3高調波の単パルス照射による損傷閾値の関係を示すグラフである。

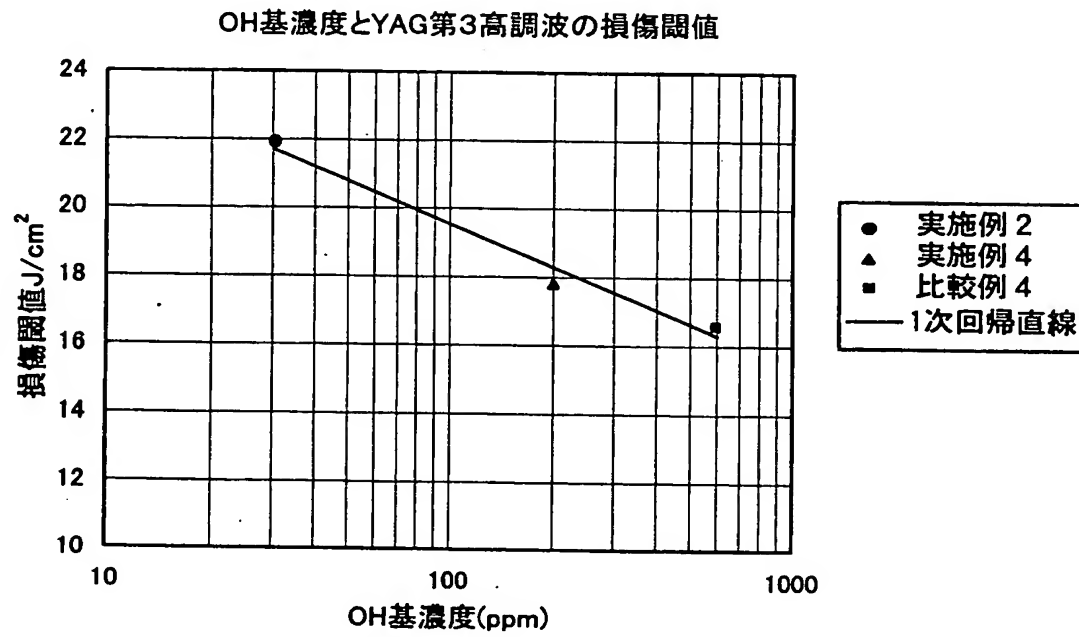
【図2】 YAGレーザー損傷試験装置を示す概略説明図である。

#### 【符号の説明】

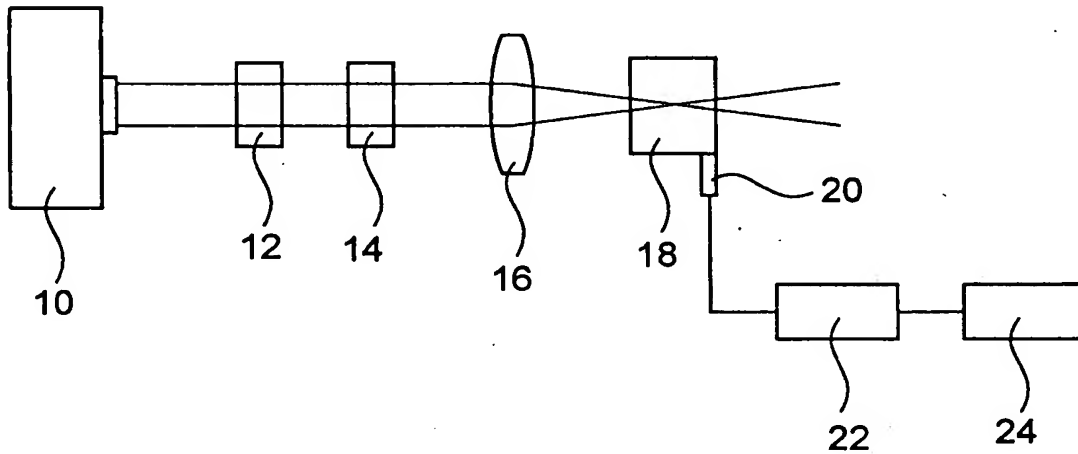
10 : YAGレーザー、12, 14 : 波長変換素子、16 : レンズ、18 : サンプル、20 : AEセンサー、22 : 増幅器、24 : オシロスコープ。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】

レーザー加工機に使用されるプリズム、レンズ等を構成する光学部材に使用される合成石英ガラス光学材料において、YAGレーザーの第3高調波以上の高調波に好適に使用される合成石英ガラス材料を提供する。

【解決手段】

YAGレーザーの第3以上の高調波に用いられる合成石英ガラス光学材料であって、OH基濃度が1ppm以上300ppm以下、含有される水素分子濃度が $2 \times 10^{18}$ 分子/cm<sup>3</sup>以上 $2 \times 10^{19}$ 分子/cm<sup>3</sup>以下の範囲にあり、波長245nmにおける紫外線の透過率が99.9%以上であって、かつ仮想温度が880℃以上990℃以下であるようにした。

【選択図】    図1

出願人履歴情報

識別番号 [000190138]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
氏 名	信越石英株式会社